

SEALED ALKALINE MANGANESE STORAGE BATTERY

Publication number: JP2000311682 (A)

Publication date: 2000-11-07

Inventor(s): YANO MUTSUMI; TOKUDA MITSUNORI; KIMOTO MAMORU; ITO YASUHIKO

Applicant(s): SANYO ELECTRIC CO

Classification:

- international: *H01M4/42; H01M4/50; H01M4/52; H01M10/28; H01M4/42; H01M4/50; H01M4/52; H01M10/24*; (IPC1-7): *H01M4/50; H01M4/42; H01M4/52; H01M10/28*

- European:

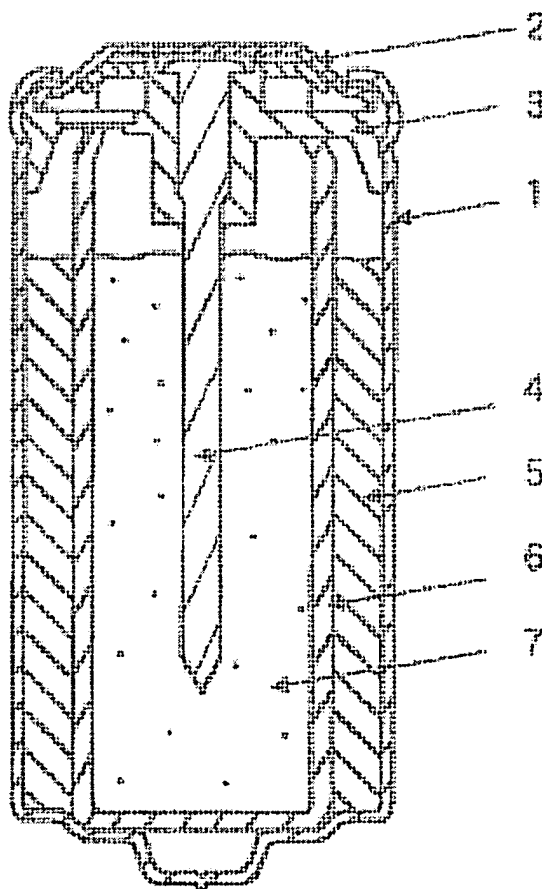
Application number: JP19990120439 19990427

Priority number(s): JP19990120439 19990427

Abstract of JP 2000311682 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high-reliability sealed alkaline manganese storage battery wherein an electrolyte hardly leaks to the outside of the battery and discharge capacity is maintained over long-term charge-discharge cycles.

SOLUTION: In this sealed alkaline manganese storage battery which is provided with a negative electrode containing zinc as a negative electrode active material and wherein a power generation element body comprising the negative electrode, a positive electrode, an electrolyte, a separator 6 and a negative electrode collector 4 in a battery can occupies 75 vol.% or more of the volume of the battery can, manganese dioxide and γ -type nickel oxyhydroxide in which manganese is solid-solutioned are used as a positive electrode active material.; Manganese of 5 wt.% or more with respect to the total quantity of nickel and manganese is solid-solutioned in the γ -type nickel oxyhydroxide with manganese solid-solutioned.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

JP 2000-311682 (Partial Translation)

"Sealed type alkaline-manganese storage battery".

[Claims]

[Claim 1] A sealed type alkaline-manganese storage battery comprising a positive electrode including manganese dioxide and γ -nickel oxyhydroxide with manganese dissolved therein as a positive electrode active material and a negative electrode including zinc as a negative electrode active material, wherein a power generation element comprising the negative electrode, the positive electrode, an electrolyte, a separator and a negative electrode current collector in a battery can occupies 75% by volume or more relative to the inner volume of the battery can.

[Claim 2] The sealed type alkaline-manganese storage battery in accordance with claim 1, characterized in that 5% by weight or more of manganese relative to the total weight of manganese and nickel is dissolved in said γ -nickel oxyhydroxide with manganese dissolved therein.

[Claim 3] The sealed type alkaline storage battery in accordance with claim 1 or 2, characterized in that 10 to 75% by weight of said γ -nickel oxyhydroxide with manganese dissolved therein relative to said manganese dioxide is added.

[Claim 4] The sealed type alkaline storage battery in accordance with claim 1 or 2 or 3, wherein the valence of nickel atoms in said γ -nickel oxyhydroxide with manganese

dissolved therein is 3.4 to 3.8 prior to an initial charge and discharge.

[Claim 5] The sealed type alkaline storage battery in accordance with claim 1 or 2 or 3 or 4, wherein at least one element selected from the group consisting of zinc, cobalt, bismuth, aluminium, yttrium, erbium, ytterbium and gadolinium is dissolved in said γ -nickel oxyhydroxide with manganese dissolved therein.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-311682

(P2000-311682A)

(43) 公開日 平成12年11月7日 (2000.11.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M	4/50	H 0 1 M	5 H 0 0 3
	4/42		5 H 0 2 8
	4/52		
	10/28	10/28	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-120439

(22) 出願日 平成11年4月27日 (1999.4.27)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 矢野 睦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 徳田 光紀

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100111383

弁理士 芝野 正雅

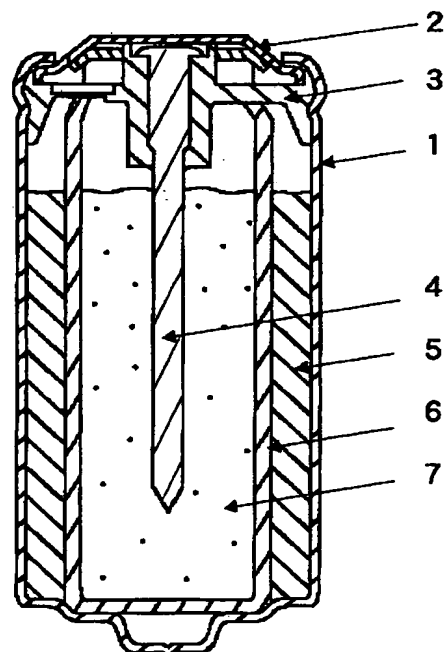
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 密閉型アルカリマンガン蓄電池

(57) 【要約】

【課題】 長期の充放電サイクルに亘り、電解液が電池外部に漏出しにくく、且つ放電容量も維持される、信頼性の高い密閉型アルカリマンガン蓄電池を提供する。

【解決手段】 亜鉛を負極活物質とする負極とを備え、電池缶内に負極、正極、電解液、セパレータ及び負極集電体からなる発電要素体が電池缶内容積に対して75体積%以上占める密閉型アルカリマンガン蓄電池において、正極活物質として、二酸化マンガんと、マンガンを固溶した γ 型オキシ水酸化ニッケルとを使用する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 二酸化マンガンと、マンガンを固溶した γ 型オキシ水酸化ニッケルとを正極活物質とする正極と、亜鉛を負極活物質とする負極とを備え、電池缶内に負極、正極、電解液、セパレータ及び負極集電体からなる発電要素体が電池缶内容積に対して75体積%以上占める密閉型アルカリマンガン蓄電池。

【請求項2】 前記マンガンを固溶した γ 型オキシ水酸化ニッケルには、マンガンがニッケルとマンガンの総量に対して5wt%以上固溶されたことを特徴とする請求項1記載の密閉型アルカリマンガン蓄電池。

【請求項3】 前記マンガンを固溶した γ 型オキシ水酸化ニッケルが、上記二酸化マンガンに対して10wt%から75wt%添加されていることを特徴とする請求項1または2記載の密閉型アルカリマンガン蓄電池。

【請求項4】 前記マンガンを固溶した γ 型オキシ水酸化ニッケルにおけるニッケル原子の価数が、初回充放電前において3.4〜3.8価である請求項1または2または3記載の密閉型アルカリマンガン蓄電池。

【請求項5】 前記マンガンを固溶した γ 型オキシ水酸化ニッケルに、亜鉛、コバルト、ビスマス、アルミニウム、イットリウム、エルビウム、イッテルビウム及びガドリニウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素が固溶されている請求項1または2または3または4記載の密閉型アルカリマンガン蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二酸化マンガンを含む正極と、亜鉛を負極活物質とする負極を備える放電スタートの密閉型アルカリマンガン蓄電池に係わるものである。詳しくは放電容量が大きく、充放電サイクルの長期に亘って電解液が外部に漏出しにくい、信頼性の高い密閉型アルカリマンガン蓄電池を提供することを主たる目的とした、正極活物質の改良に関する。

【0002】尚、放電スタートの電池とは、電池組立て後、予め充電することなく初回の放電を行うことができる電池のことである。

【0003】

【従来の技術】従来、密閉型アルカリマンガン蓄電池用の正極活物質としては、二酸化マンガンが提案されている（特公昭45-3570号公報参照）。

【0004】しかしながら、二酸化マンガンは充放電サイクルにおける可逆性が悪く、初回の放電を行った後、充電しても当初の二酸化マンガンの完全には戻らないので、充放電サイクルにおいて放電容量が急激に低下する。また、正極活物質である二酸化マンガンの酸素過電圧が低いので、充電時に正極側で酸素ガス（水の電気分解による）が発生して電池内圧が上昇する。これに伴い電池密閉部材の接合部の密着性が低下して、電解液が外部に漏出しやすい。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、充放電サイクルの長期に亘って電解液が外部に漏出しにくい、信頼性の高い放電スタートの密閉型アルカリマンガン蓄電池を提供することを主たる目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明に係る密閉型アルカリマンガン蓄電池は、二酸化マンガンと、マンガンを固溶した γ 型オキシ水酸化ニッケルとを正極活物質とする正極と、亜鉛を負極活物質とする負極とを備え、電池缶内に負極、正極、電解液、セパレータ及び負極集電体からなる発電要素体が電池缶内容積に対して75体積%以上占める構成を有する。尚、この電池は、放電スタートの電池であって、電池組立て後、予め充電することなく初回の放電を行うことができる。また、この電池は、負極、正極、電解液、セパレータ及び負極集電体からなる発電要素体が電池缶内容積に対して75体積%以上占める構成であり、発電要素を高密度で電池缶内に充填しているので、体積あたりのエネルギー密度が高い。

【0007】オキシ水酸化ニッケルの酸化還元電位は、二酸化マンガンの比して約400mV貴であるため、放電時には二酸化マンガンより先に放電し、充電時には二酸化マンガンの後に充電される。

【0008】そして、上記マンガンを固溶した γ 型オキシ水酸化ニッケル（以下、Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルと呼ぶことがある）は、充電末期の電圧が急激に立ち上がる、即ち酸素過電圧が高い。従って、二酸化マンガンのMn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルを添加、混合して、正極活物質として使用することにより、充電時に酸素発生を伴わずに密閉型アルカリマンガン蓄電池を充電することができる。

【0009】また、上記Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルには、マンガンがニッケルとマンガンの総量に対して5wt%以上固溶されていることを特徴とする。

【0010】 γ 型オキシ水酸化ニッケルにマンガンを固溶させることにより、酸素過電圧を増加させることが可能となるが、マンガンの固溶量が5wt%未満では酸素過電圧を向上させることができないため、充放電を繰り返した場合、電池の液漏れが発生する虞がある。尚、マンガンの固溶量は、次の式により算出される。

【0011】固溶量（wt%）＝マンガン量／（Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケル中の、ニッケル量＋マンガン量）×100

また、他の本発明の特徴は、Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルが、二酸化マンガンに対して10wt%から75wt%添加混合されていることを特徴とする。

【0012】Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルの添加量が10wt%未満の場合、添加量が少ないため、放電時正極中の二酸化マンガンの放電深度が増加する。この結果、

正極において二酸化マンガンが不可逆となり、放電容量が急激に低下する。

【0013】一方、Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルの添加量が75wt%を越えた場合、タップ密度が低い γ 型オキシ水酸化ニッケル（約1.6 g/cm³）の量が多くなる（MnO₂のタップ密度は約2.4 g/cm³）ため、正極活物質の充填量が減少し十分な放電容量が得られない。

【0014】更に、前記Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルとしては、ニッケル原子の価数が初回放電前3.4~3.8であるものが好ましい。ニッケル原子の価数が3.4未満の β 型オキシ水酸化ニッケルでは、酸素過電圧が低いため充電時に電池の液漏れが発生しやすい。尚、オキシ水酸化ニッケルには、ニッケル原子の価数が3.8価より大きいものは存在しない。満充電した後、更に充電を続けても、アルカリ電解液を構成する水が分解して酸素ガスが発生するだけであり、ニッケル原子の価数が実質的に3.8価を越えることはない。

【0015】ところで、 γ 型オキシ水酸化ニッケルは、例えば水酸化ニッケルを次亜塩素酸ナトリウム（NaClO）等の酸化剤にて酸化することにより得られる。また、ニッケルの価数は酸化剤の添加量により調整することができる。

【0016】また、Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルとしては、マンガン以外に亜鉛（Zn）、コバルト（Co）、ビスマス（Bi）、アルミニウム（Al）、イットリウム（Y）、エルビウム（Er）、イッテルビウム（Yb）及びガドリニウム（Gd）よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素が固溶されたものを用いてもよい。これらの元素が固溶され且つMn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質に用いることにより、正極の酸素過電圧を更に高めることができる。

【0017】

【実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明は以下の実験1~実験4に示される実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

（実験1）この実験1では、正極活物質である二酸化マンガンに対する、Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルの添加有無の有為性について検討した。

【0018】＜実施例1＞本発明の理解を助けるために、本発明電池Aの作製について、正極の作製、負極の作製、電池の作製という項目に分けて説明していく。

【0019】〔正極の作製〕硫酸マンガン（MnSO₄）40.4 g、硫酸ニッケル（NiSO₄）154.8 gを溶解した水溶液を5000ml用意する。これに、10wt%アンモニアと10wt%水酸化ナトリウムの混合水溶液を滴下し、pHを9.5±0.3に保持した。pHが低下した際には混合水溶液を滴下しpHが一定になった後、1時間混合した。混合後、ろ過、水洗後、80℃にて乾燥した。このようにして、マンガンが

固溶された水酸化ニッケルを得た。

【0020】10モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液500mlと10重量%次亜塩素酸ナトリウム（NaClO）水溶液1500mlの混合液に、上述のマンガンが固溶された水酸化ニッケル粉末100 gを攪拌しながら投入し、1時間攪拌混合した。その後、沈殿物をろ過し、水洗し、60℃で乾燥して、マンガンが固溶された γ 型オキシ水酸化ニッケル（Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケル）とした。この過程で、マンガンが固溶した水酸化ニッケルが酸化されて、Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルとなる。この時、マンガンの固溶量は、Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケル中のニッケルとマンガンの総量に対して、20wt%であり、この量は原子吸光法で確認した。また、この時のニッケル原子の価数を鉄の2価・3価の酸化還元滴定により測定した結果は、3.6であった。

【0021】このようにして得たMn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルを、 γ 型二酸化マンガン（MnO₂ 東ソー製：商品名HH-U）に対して50wt%添加、混合し、正極活物質とした。このようにして得た混合粉末（正極活物質）100重量部と、黒鉛粉末10重量部と30wt%水酸化カリウム水溶液10重量部とを、らいかい機で30分間混合した。その後、加圧成型して、外径1.3cm、内径0.95cm、高さ1.15cmの円筒中空体状の成型体を作製した。

【0022】尚、電池の作製においては、この円筒中空体状の成型体を3個直列に重ねて、全体として1個の円筒中空体状をなす正極として使用した。

【0023】〔負極の作製〕負極活物質としての亜鉛粉末65重量部と酸化亜鉛（ZnO）を飽和量含む40wt%水酸化カリウム水溶液34重量部と、ゲル化剤としてのアクリル酸樹脂（日本純薬製、商品コード#「ジュンロンPW150」）1重量部とを混合して、ゲル状の負極を作製した。

【0024】〔電池の作製〕上記の正極及び負極を用いて、通称「インサイドアウト型」と呼ばれている構造（電池缶側が正極、電池蓋側が負極）で、AAサイズの密閉型アルカリマンガン蓄電池（本発明電池）Aを作製した。ここに、インサイドアウト型電池とは、円筒中空体状の正極の中空部に、円筒フィルム状のセパレータを介して、ゲル状の負極が充填された構造の電池をいう。

尚、電池容量が正極容量に規定されるようにするために、正極と負極との電気化学的な容量を1:1.2とした（以下の電池も全てこれと同じ容量比にした）。また、負極、正極、電解液、セパレータ及び負極集電体からなる発電要素体が電池缶内容積に対して80体積%とした（以下の電池も全てこれと同じ充填率にした）。

【0025】図1は、作製したアルカリマンガン蓄電池の部分断面図である。図示のアルカリマンガン蓄電池Aは、有底円筒状の正極缶（正極外部端子）1、負極蓋（負極外部端子）2、絶縁パッキング3、真鍮製の負極集電棒4、円筒中空状の正極5、ビニロンを主材とする円筒フィルム状のセパレータ6、ゲル状負極7などから

なる。

【0026】正極缶1には、円筒中空状の正極5の外周面を正極缶1の円筒部の内周面に当接させて正極5が収納されており、該円筒中空体の内周面には、外周面を当接させてセパレータ6が圧接されており、セパレータ6の内側には、ゲル状の負極7が充填されている。ゲル状負極7の円形断面の中央部には、正極缶1と負極蓋2とを電気的に絶縁する絶縁パッキング3により一端を支持された負極集電棒4が挿入されている。正極缶1の開口部は、負極蓋2により閉蓋されている。電池の密閉は、正極缶1の開口部に絶縁パッキング3をはめこみ、その上に負極蓋2を載置した後、正極缶の閉口端を内側にかしめることによりなされている。

【0027】＜比較例1＞二酸化マンガン(MnO_2)粉末(正極活物質)100gと、黒鉛粉末15gと、ポリエチレン樹脂5gとを混合し、更にこれに7モル/リットル濃度の水酸化カリウム水溶液20mlを混合し、加圧成型して、正極を作製した。この正極を使用したこと以外は上記電池Aと同様にして、比較例としての密閉型アルカリ

マンガン蓄電池Xを作製した。

【0028】正極活物質のみが異なる上記電池A及び電池Xを用い、充放電サイクルにおける容量維持率及び漏液電池発生数を調べた。このときの実験条件は、各電池10個を準備し、100mAで電池電圧が1Vになるまで放電した後、100mAで電池電圧が1.90V(比較例1は、1.65Vまで)に達するまで充電を行う工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行って、各電池の初期放電容量(電池10個の平均値)、25サイクル目における容量維持率(平均値)及び漏液電池発生数(各電池10個における漏液電池の個数)を調べた。

【0029】この結果を、表1に示す。表1中の初期放電容量は、電池Aの1サイクル目の容量を100とした指数、また25サイクル目における容量維持率は、各電池の1サイクル目の放電容量に対する比率(%)であり、且つ電解液が漏出しなかった電池の容量維持率の平均値である。

【0030】

【表1】

電池	1サイクル目 放電容量	25サイクル目 放電容量 維持率(%)	漏液電池 発生数
A	100	95	0/10
X	100	40	8/10

【0031】表1から、二酸化マンガんに、Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルを添加、含有させたものを正極活物質に用いることにより、サイクル特性、耐漏液特性にも優れた電池が提供できることがわかった。尚、電池Xの25サイクル目の放電容量維持率が低いのは、正極活物質の結晶構造が変化したためである。また、耐漏液特性が悪いのは、正極の酸素過電圧が低いためである。

(実験2)以下の実験2では、 γ 型オキシ水酸化ニッケルに固溶させるマンガンの量について検討した。

【0032】＜実施例2-1＞上述の正極の作製において、硫酸マンガンの量を5.1gとしたこと以外は上記実施例1と同様にして電池B1を作製した。この時のマンガ固溶量は、2.5wt%であることを原子吸光法で確認した。この電池B1において γ 型オキシ水酸化ニッケルの添加量は、二酸化マンガに対して50wt%である。

【0033】＜実施例2-2＞上述の正極の作製において、硫酸マンガンの量を10.2gとしたこと以外は上記実施例1と同様にして電池B2を作製した。この時のマンガ固溶量は、5wt%であることを原子吸光法で確認した。この電池B2において γ 型オキシ水酸化ニッケルの添加量は、二酸化マンガに対して50wt%である。

【0034】＜実施例2-3＞上述の正極の作製において、硫酸マンガンの量を20.2gとしたこと以外は上記実施例1と同様にして電池B3を作製した。この時のマンガ

ン固溶量は、10wt%であることを原子吸光法で確認した。この電池B3において γ 型オキシ水酸化ニッケルの添加量は、二酸化マンガに対して50wt%である。

【0035】＜実施例2-4＞上述の正極の作製において、硫酸マンガンの量を101gとしたこと以外は上記実施例1と同様にして電池B4を作製した。この時のマンガ固溶量は、50wt%であることを原子吸光法で確認した。この電池B4において γ 型オキシ水酸化ニッケルの添加量は、二酸化マンガに対して50wt%である。

【0036】＜実施例2-5＞上述の正極の作製において、硫酸マンガンの量を121gとしたこと以外は上記実施例1と同様にして電池B5を作製した。この時のマンガ固溶量は、60wt%であることを原子吸光法で確認した。この時の γ 型オキシ水酸化ニッケルの添加量は、二酸化マンガに対して50wt%である。

【0037】これら電池B1～B5について上記実験1で行ったものと同じ条件で充放電サイクル試験を行い、1サイクル目の電池容量、25サイクル目の電池容量維持率及び漏液電池発生数を調べた。

【0038】この結果を、表2に示す。この表2において初期放電容量は、電池Aの1サイクル目の容量を100とした指数(電池10個の平均値)であり、また25サイクル目における容量維持率は、各電池の1サイクル目の放電容量に対する比率(%)であり、且つ電解液が漏出しな

かった電池の容量維持率の平均値である。

【0039】

【表2】

電池	Mn 固溶量 (wt%)	1 サイクル目 放電容量	25 サイクル目 容量維持率 (%)	漏液電池 発生数
B 1	2. 5	1 0 0	7 9	5 / 1 0
B 2	5. 0	1 0 0	9 2	0 / 1 0
B 3	1 0. 0	1 0 0	9 3	0 / 1 0
A	2 0. 0	1 0 0	9 5	0 / 1 0
B 4	5 0. 0	9 7	9 4	0 / 1 0
B 5	6 0. 0	9 5	9 4	0 / 1 0

【0040】表2より、マンガンの固溶量として5wt%以上固溶されていることが望ましいことがわかる。尚、マンガン固溶量が、5wt%未満で漏液電池が発生する場合がするのは酸素過電圧があまり高くなり、酸素発生が生じるためである。

(実験3) この実験3では、正極活物質中におけるMn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルの添加量について検討した。

【0041】正極の作製の項目においてマンガンを20wt%固溶した γ 型オキシ水酸化ニッケルの添加量を、二酸化マンガン (MnO_2) に対して5wt%、10wt%、75wt%、80wt%としたこと以外は同様にして電池C1~C4を作製した。

【0042】これら電池C1~C4について上記実験1で行ったものと同じ条件で充放電サイクル試験を行い、1サイクル目の電池容量、25サイクル目の電池容量維持率及び漏液電池発生数を調べた。

【0043】この結果を、表3に示す。この表3において初期放電容量は、電池Aの1サイクル目の容量を100とした指数(電池10個の平均値)、また25サイクルにおける容量維持率は、各電池の1サイクル目の放電容量に対する比率(%)であり、且つその値は各電池の平均値である。

【0044】

【表3】

電池	Mn 固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルの添加量 (wt%)	1 サイクル目の電池容量	25 サイクル目の容量維持率 (%)	漏液電池発生数
C 1	5	1 0 0	8 3	0 / 1 0
C 2	1 0	1 0 0	9 2	0 / 1 0
A	5 0	1 0 0	9 5	0 / 1 0
C 3	7 5	9 8	9 5	0 / 1 0
C 4	8 0	8 9	9 5	0 / 1 0

【0045】表3より、高い放電容量を得るためにはMn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルの添加量を10wt%から75wt%にするのが好ましいことがわかる。ここで電池C1の25サイクル目の放電容量維持率が低下するのは、Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルの添加量が少ないため正極において二酸化マンガンの放電深度が増加し、二酸化マンガンの結晶構造が崩れ電気化学的に不可逆となるためである。

【0046】一方、Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルの添加量が75wt%を越えた電池C4において、1サイクル目の放電容量が低いのは、タップ密度が低いMn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルが多くなるため、正極活物質の充填量が減少することに起因している。

(実験4) この実験4では、正極活物質中におけるMn固

溶 γ 型オキシ水酸化ニッケル中のニッケル原子の価数と電池容量及び漏液の関係を調べた。

【0047】上記実施例1の「正極の作製」において水酸化ナトリウム水溶液500mlと混合する10重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液の量1500mlに代えて、1350ml、1400ml、または1600mlとしたこと以外は上記電池Aの作製と同様にして、密閉型アルカリマンガン蓄電池D1~D3を作製した。

【0048】尚、この時Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルにおけるニッケル原子の価数は、初回充放電前において3.3価、3.4価、3.8価である。このMn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルの、二酸化マンガンに対する添加量は50wt%である。そして、正極活物質中のマンガン固溶量は20wt%のものをを用いている。

【0049】これら電池D1～D3について上記実験1で行ったものと同じ条件で充放電サイクル試験を行い、1サイクル目の電池容量、25サイクル目の電池容量及び漏液電池発生数を調べた。

【0050】この結果を、表4に示す。この表4において1サイクル目の放電容量は、電池Aの1サイクル目の容

量を100とした指数（電池10個の平均値）、また25サイクルにおける容量維持率は、各電池の1サイクル目の放電容量に対する比率（％）であり、且つ電解液が漏出しなかった電池の容量維持率の平均値である。

【0051】

【表4】

電池	ニッケルの価数	1サイクル目の電池容量	25サイクル目の容量維持率(%)	漏液電池発生数
D1	3.3	100	81	4/10
D2	3.4	100	94	0/10
A	3.6	100	95	0/10
D3	3.8	100	95	0/10

【0052】表4より、電池容量の大きい電池を得るためには、正極活物質としてニッケル原子の価数が3.4～3.8の γ 型オキシ水酸化ニッケルを使用することが好ましいことが分かる。

【0053】ニッケル原子の価数が3.3の電池D1の漏液電池発生数が多いのは、添加したオキシ水酸化ニッケルが β 型であるため、酸素過電圧が低いためである。

（実験5）この実験5では、Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルに対し、マンガン以外に固溶させる特定元素の影響について検討した。尚、参考までに特定元素固溶量の定義を次式に示す。

【0054】特定元素固溶量（wt％）＝（固溶された特定元素量）／（Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケル中の、ニッケル量＋Mn以外の固溶元素量）×100

<実施例5-1>上記実施例1の正極の作製において硫酸マンガン、硫酸ニッケル以外に硫酸亜鉛（ ZnSO_4 ）1.46g溶解させたこと以外は同様にしてZn-Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルを得、電池E1を作製した。この時の、亜鉛の固溶量は1wt％、マンガンの固溶量は20wt％であることを原子吸光法で確認した。この電池E1においてZn-Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルの添加量は、二酸化マンガンに対して50wt％である。

【0055】<実施例5-2>上記実施例1の正極の作製において硫酸マンガン、硫酸ニッケル以外に硫酸コバルト（ CoSO_4 ）1.55g溶解させたこと以外は同様にしてCo-Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルを得、電池E2を作製した。この時、コバルトの固溶量は1wt％、マンガンの固溶量は20wt％であることを原子吸光法で確認した。この電池E2においてZn-Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルの添加量は、二酸化マンガンに対して50wt％である。

【0056】<実施例5-3>上記実施例1の正極の作製において硫酸マンガン、硫酸ニッケル以外に硝酸ビスマス（ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ）0.81g溶解させたこと以外は同様にしてBi-Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルを得、電池E3を作製

した。この時、ビスマスの固溶量は1wt％、マンガンの固溶量は20wt％であることを原子吸光法で確認した。この電池E3においてBi-Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルの添加量は、二酸化マンガンに対して50wt％である。

【0057】<実施例5-4>上記実施例1の正極の作製において硫酸マンガン、硫酸ニッケル以外に硫酸アルミニウム（ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ）3.74g溶解させたこと以外は同様にしてAl-Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルを得、電池E4を作製した。この時、アルミニウムの固溶量は1wt％、マンガンの固溶量は20wt％であることを原子吸光法で確認した。この電池E4においてAl-Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルの添加量は、二酸化マンガンに対して50wt％である。

【0058】<実施例5-5>上記実施例1の正極の作製において硫酸マンガン、硫酸ニッケル以外に硫酸イットリウム（ $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ ）を1.55g溶解させたこと以外は同様にしてY-Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルを得、電池E5を作製した。この時、イットリウムの固溶量は1wt％であることを発光分析法（ICP）確認した。また、マンガンの固溶量は20wt％であることを原子吸光法で確認した。この電池E5においてY-Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルの添加量は、二酸化マンガンに対して50wt％である。

【0059】<実施例5-6>上記実施例1の正極の作製において硫酸マンガン、硫酸ニッケル以外に硫酸エルビウム（ $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3$ ）を1.10g溶解させたこと以外は同様にしてEr-Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルを得、電池E6を作製した。この時、エルビウムの固溶量は1wt％であることを発光分析法（ICP）で確認した。また、マンガンの固溶量は20wt％であることを原子吸光法で確認した。この電池E6においてEr-Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルの添加量は、二酸化マンガンに対して50wt％である。

【0060】<実施例5-7>上記実施例1の正極の作製

において硫酸マンガン、硫酸ニッケル以外に硫酸イッテルビウム ($\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$) を1.08g溶解させたこと以外は同様にしてYb-Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルを得、電池E7を作製した。この時、イッテルビウムの固溶量は1wt%であることを発光分析法(ICP)で確認した。また、マンガンの固溶量は20wt%であることを原子吸光法で確認した。この電池E7においてYb-Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルの添加量は、二酸化マンガンに対して50wt%である。

【0061】＜実施例5-8＞上記実施例1の正極の作製において硫酸マンガン、硫酸ニッケル以外に硫酸ガドリニウム ($\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$) を1.13g溶解させたこと以外は同様にしてGd-Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルを得、電池E8を作製した。この時、ガドリニウムの固溶量は1wt%であることを発光分析法(ICP)で確認した。また、マンガンの固溶量は20wt%であることを原子吸光法で確認した。この電池E8においてGd-Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルの添加量は、二酸化マンガンに対して50wt%である。

【0062】＜実施例5-9＞上記実施例1の正極の作製において硫酸マンガン、硫酸ニッケル以外に硫酸エルビ

ウムを1.10g、硫酸アルミニウムを3.74g溶解させたこと以外は同様にしてEr-Al-Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルを得、電池E9を作製した。この時、エルビウムの固溶量が1wt%であることを発光分析法(ICP)で確認した。また、アルミニウムの固溶量は1wt%、マンガンの固溶量は20wt%であることを原子吸光法で確認した。この電池E9においてEr-Al-Mn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルの添加量は、二酸化マンガンに対して50wt%である。

【0063】これら各電池E1～E9について上記実験1と同じ条件で充放電サイクル試験を行い、1サイクル目の電池容量、25サイクル目の電池容量、漏液電池発生数を調べた。

【0064】この結果を、表5に示す。この表5において初期放電容量は、電池Aの1サイクル目の容量を100とした指数(電池10個の平均値)であり、また25サイクルにおける容量維持率は、各電池の1サイクル目の放電容量に対する比率(%)であり、且つ電解液が漏出しなかった電池の容量維持率の平均値である。

【0065】

【表5】

電池	固溶元素： 固溶量 (wt%)	1サイクル目 電池容量	25サイクル目容量 維持率 (%)	漏液電池 発生数
A	Mn : 20	100	100	0/10
E1	Mn : 20 Zn : 1	97	100	0/10
E2	Mn : 20 Co : 1	98	99	0/10
E3	Mn : 20 Bi : 1	98	98	0/10
E4	Mn : 20 Al : 1	100	99	0/10
E5	Mn : 20 Y : 1	99	100	0/10
E6	Mn : 20 Er : 1	100	100	0/10
E7	Mn : 20 Yb : 1	99	99	0/10
E8	Mn : 20 Gd : 1	97	99	0/10
E9	Mn : 20 Er : 1 Al : 1	102	100	0/10

【0066】表5より、正極に含有されるMn固溶 γ 型オキシ水酸化ニッケルに、亜鉛(Zn)、コバルト(Co)、ビスマス(Bi)、アルミニウム(Al)、イットリウム(Y)、エルビウム(Er)、イッテルビウム(Yb)及びガドリニウム(Gd)よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を固溶させても、優れた特性が得られることが分かる。

【0067】

【発明の効果】上述のように、本発明によれば、長期の

充放電サイクルに亘り、電解液が電池外部に漏出しにくく、且つ放電容量も維持される、信頼性の高い密閉型アルカリマンガン蓄電池を提供することができ、その工業的価値は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明電池の断面図である。

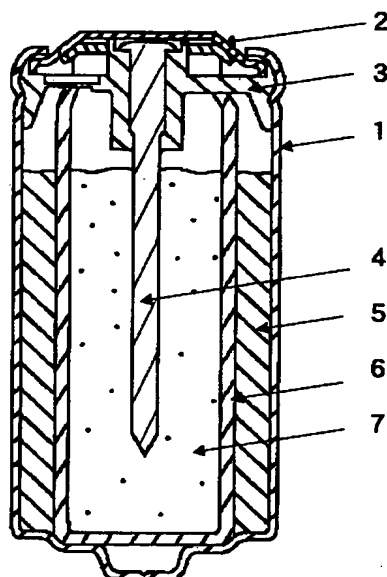
【符号の説明】

- 1 正極缶
- 2 負極蓋

- 3 絶縁パッキング
- 4 負極集電棒
- 5 正極

- 6 セパレータ
- 7 ゲル状負極

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 木本 衛
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
(72)発明者 伊藤 靖彦
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H003 AA02 AA04 AA08 AA10 BA03
BB02 BB04 BB05 BC06 BD00
BD03 BD04
5H028 AA01 AA05 AA06 EE01 EE05
HH00 HH01 HH05